Uber die Basen von Delphinium Ajacis.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Otto Völker

aus Hersfeld a. d. Fulda.

ACAD. LUGDBAT. BIBL.

Marburg i. H.

Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.

1913.

Von der Philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 15. Mai 1912.

Berichterstatter: Herr Geh.-Rat Prof. Dr. E. Schmidt.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines verstorbenen Vaters gewidmet.

Die Delphiniumarten gehören einer der alkaloidreichsten Pflanzenfamilie, den Ranunculaceen, an. Speziell enthalten einige Vertreter der Gruppe der Helleboreen eine Reihe von Alkaloiden, von denen zum Beispiel das Aconitin auch arzneiliche Anwendung findet. Unsere Kenntnisse über die Natur aller dieser Pflanzenbasen sind bis jetzt noch sehr unsicher und lückenhaft.

Von einigen ausländischen Delphiniumarten, besonders von Delphinium Staphysagria, wissen wir schon lange Zeit, daß der Samen giftig und alkaloidhaltig ist. Aber auch in unseren einheimischen Arten, in Delphinium Ajacis und Consolida, sind Pflanzenbasen enthalten, was bisher vollkommen unbekannt war.

Masing gibt zwar an, daß in den Blüten von Delphinium Consolida etwas Alkaloid enthalten sei, doch scheint diese Angabe auf einem Irrtum zu beruhen. Jedenfalls wurden von Prof. Keller in Marburg, der sich eingehend mit dem Studium der Alkaloide von Delphinium Consolida beschäftigte, durchaus keine Basen in den Blüten gefunden[1]).

Dagegen führt der Samen unseres einheimischen Rittersporns in reichlichem Maße Alkaloide, die zu

---

1) Archiv der Pharmazie 1910, Seite 463.

denen von Delphinium Staphysagria möglicherweise in Beziehung stehen.

Schon im Jahre 1819 wurde von Lassaigne und Feneuille in dem Samen von Delphinium Staphysagria ein Alkaloid gefunden, das den Namen Delphinin erhielt. Ihre Untersuchungen wurden später von Couerbe, Erdmann und besonders von Marquis und Kara-Stojanow fortgesetzt. Es handelt sich hierbei nicht nur um einen einzigen Stoff, sondern um ein gemeinsames Vorkommen von wenigstens vier bis fünf Alkaloiden, von denen Delphinin und Delphisin krystallinisch gewonnen werden konnten. Man weiß daher auch bisher über die chemische Natur nur sehr wenig, da nicht einmal die empirische Zusammensetzung des krystallisierbaren Delphinins bekannt ist. Marquis gibt ihm die Formel $C_{22}H_{35}NO_6$, Erdmann bezeichnet sie $C_{24}H_{35}NO_2$ und Kara-Stojanow schreibt sie $C_{31}H_{49}NO_7$. Diese Formeln zeigen unter sich große Verschiedenheiten, die sich leicht damit erklären lassen, daß bei keinem der genannten Forscher das Analysenergebnis eines reinen, einheitlichen Stoffes vorlag. Auch das von Merck hergestellte, als reinstes Handelspräparat bezeichnete, „Delphinium purum krystallisatum", ist noch nicht einheitlich[1]).

In einer Reihe weiterer exotischer Delphiniumarten sind in neuerer Zeit von Heyl[2]) im Anschluß an Untersuchungen von Lohmann Alkaloide gefunden worden. Nach Heyl enthalten die Rhizome von Delphinium bicolor 0,27%, von Delphinium Menziesii 0,35%, D. Nelsonii 0,27%, D. scropulorum var. stachyd. 1,3% Alkaloide. Bei letzterer Art enthalten auch die

1) Archiv d. Pharmazie 1910, Seite 474.
2) Süddeutsche Apothekerzeitung. 1903 Nr. 28—30.

Samen 1,18% Alkaloide. E. Merck bringt unter dem Namen Delphocurarin ein Gemisch der Chlorwasserstoffsalze dieser Basen in den Handel, die curareähnliche Wirkung haben. Aus diesem Gemisch konnte Heyl eine aus Äther krystallisierbare Base von der wahrscheinlichen Formel $C_{23}H_{33}NO_7$ isolieren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 184—185°, nachdem sie schon bei 179° zu erweichen beginnt. Diese Base krystallisiert in Nadeln; charakteristische Reaktionen gibt sie nicht. Das krystallisierte Delphinin soll bei 192° schmelzen.

Soviel über die Alkaloide der ausländischen Delphiniumarten und das wesentlichste Ergebnis ihrer bisherigen Erforschung. Meine Aufgabe sollte es nun sein, einige der von Prof. Keller in dem Samen unserer heimischen Delphiniumarten gefundenen, krystallisierbaren Alkaloide näher zu charakterisieren und ihre Konstitution mit dem mir zur Verfügung stehenden Material nach Möglichkeit zu erforschen. Zu diesem Zwecke standen mir zwei Proben krystallinischer Rohalkaloide zur Verfügung, die in der chemischen Fabrik von E. Merck-Darmstadt, aus 25 kg Samen von Delph. Consolida, wie ich annahm, dargestellt waren. Bei der Verarbeitung dieser Samen hatte sich nun, wie schon von Prof. Keller berichtet wurde[1]), die auffällige Tatsache ergeben, daß aus der unzerkleinerten Droge nur 10 gr Rohalkaloide isoliert werden konnten, die Hauptmenge aber sich erst den gemahlenen Samen entziehen ließ. Ferner erwiesen sich die so gewonnenen Basen als nicht identisch mit den von Prof. Keller seinerzeit aus Samen von Delphinium Consolida selbst hergestellten. Es wurde

1) Arch. d. Pharmazie 1910, S. 471.

damals vermutet, daß diese Verschiedenheit vielleicht mit dem Reifezustand oder dem Alter der Samen im Zusammenhang stehe, es war aber auch nicht ausgeschlossen, daß von E. Merck die Samen einer andern Delphinium Varietät verarbeitet waren. Darüber mußte vor der weiteren Untersuchung Klarheit geschaffen werden. Zur Entscheidung dieser Fragen wurde eine Probe Samen der gleichen Herkunft, wie er von E. Merck zur Gewinnung der Alkaloide verarbeitet war, im hiesigen botanischen Garten ausgesät. Die Keimfähigkeit war sehr gering; die nur spärlich aufgegangenen Pflanzen gehörten aber alle der Art Delph. Ajacis an.

Meine Untersuchungen erstrecken sich also auf zwei Basen aus Delph. Ajacis, während die weitere Bearbeitung der aus Delph. Consolida gewinnbaren Alkaloide vorläufig zurückgestellt werden mußte, bis wieder eine größere Menge Rohmaterial beschafft war. Es ist sehr schwierig die Samen von Delph. Consolida in größerem Umfange zu erhalten, da sie fast gar nicht in den Handel kommen, während Delph. Ajacis als Zierpflanze in großen Mengen angebaut wird. Daher kann es nicht weiter Wunder nehmen, daß Verwechslungen beider, bezw. Ersatz von Delph. Consolida durch Delph. Ajacis, vorkommen, zumal da beide Samensorten äußerlich nicht die geringsten Unterschiede zeigen.

Demnach dürfte die zweite Annahme die richtige sein, daß die von E. Merck hergestellten Rohbasen aus Samen von D. Ajacis gewonnen wurden. Es wurde versucht, dieses Ergebnis weiter durch Vergleich der Alkaloide mit den aus echten Samen von D. Ajacis hergestellten sicher zu stellen, jedoch gelang es nicht, bei Verarbeitung von 1 kg Samen soviel

Rohbasen zu gewinnen, daß eine davon krystallinisch und rein isoliert werden konnte. Es ist inzwischen wieder eine größere Menge Ajacis-Samen in Arbeit genommen worden. Auch ohne diese weitere Bestätigung ist aber ein Zweifel an der Richtigkeit obiger Annahme nicht gut möglich.

I. Vergleichende Untersuchung der Samen von Delph. Consolida und Delph. Ajacis.

Wie eben erwähnt, suchte ich aus einer Probe Samen von Delph. Ajacis krystallisierbare Basen zum Vergleich mit den mir übergebenen Rohalkaloiden zu gewinnen. Gleichzeitig wollte ich mir auch ein annäherndes Bild über die Verteilung der Alkaloide auf Samenschale und Sameninneres bei den verschiedenen Arten verschaffen und verfuhr deshalb in folgender Weise. Es wurden je ein Kilogramm echter, von Haage & Schmidt, Großsamenhandlung, Erfurt, bezogener frischer Samen von D. Consolida und Ajacis, ebenso 1 kg der von Gehe & Co. erhaltenen Samen gleicher Herkunft, wie sie von Merck verarbeitet waren, in Arbeit genommen und ganz gleichmäßig behandelt. Die Samenmenge übergoß ich im unzerkleinerten Zustande, jedes Kilogramm natürlich für sich getrennt, mit soviel Alkohol von 95%, dem 0,5% Chlorwasserstoff zugesetzt war, daß der Samen reichlich von der Extraktionsflüssigkeit bedeckt war. Unter wiederholtem Umschütteln dieser Mischungen mazerierte ich bei 30—40° drei bis vier Tage lang, um dann die Lösungen vom Samen zu trennen. Dieses Mazerationsverfahren wurde dann noch dreimal ausgeführt. Bei der vierten Extraktion gingen nur noch Spuren von Alkaloid in den Auszug. Von diesen

Auszügen wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand so lange mit Wasser versetzt, als noch eine Trübung auftrat.

Inzwischen wurden die Samen getrocknet, gemahlen und nochmals nach dem oben angegebenen Verfahren drei bis viermal extrahiert. Der letzte Auszug gab ebenfalls nur schwache Alkaloidreaktionen, sodaß ich mit Sicherheit darauf schließen konnte, daß dem Samenpulver die Hauptmenge der Basen entzogen war. Die Auszüge einer jeden Probe wurden wie vorher vereinigt und von ihnen der Alkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde unter tüchtigem Umrühren solange mit Wasser versetzt, bis keine weitere Trübung mehr auftrat. Wie zu erwarten war, gingen in die Auszüge des unzerkleinerten Samens bedeutend weniger Fette und Harze hinein, als in die des gemahlenen, beides Stoffe, die die weitere Bearbeitung sehr erschwerten.

Die abgeschiedenen fettigen, schmierigen Massen wurden nun abfiltriert und nicht weiter berücksichtigt, jedes Filtrat der sechs in Frage kommenden Auszüge aber bis auf 200,0 bis 250,0 gr auf dem Wasserbade eingedampft. Die saure Lösung wurde dann mit Chloroform-Äther im Scheidetrichter durchgeschüttelt, um die großen Mengen harzartiger Stoffe zu entfernen, die sich noch in den eingedampften Lösungen befanden. Die Chloroformlösung färbte sich braun. Etwa in den Chloroformauszug gehende Alkaloide blieben unberücksichtigt. Die saure Flüssigkeit wurde jetzt mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform-Äther im Verhältnis (1 + 3) wiederholt und zwar so lange ausgeschüttelt, als noch etwas davon aufgenommen wurde. Die alkalischen Lösungen ließen sich nur schlecht ausschütteln, da meistens ein emul-

sionsartiges Gemisch entstand, das die Trennung sehr erschwerte, die infolgedessen sehr zeitraubend war. Diese Operation wurde mit jedem der Auszüge fünfmal ausgeführt. Den Chloroform-Ätherlösungen wurden die Alkaloide durch siebenmaliges Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure von 5% entzogen. Diese sauren Lösungen dampfte ich bei mäßiger Wärme etwa bis zur Sirupkonsistenz ein, um sie schließlich im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure soweit wie möglich zu trocknen. Es blieben so die Basen in Gestalt ihrer noch stark verunreinigten Chlorwasserstoffsalze als eine gelblich-braune, teils feste, teils schmierige Masse zurück. Die Gesamtmenge der restierenden unreinen Rohsalze betrug etwa 13,0 bis 14,0 gr, die sich folgendermaßen verteilte:

	Chloride aus	
	ganzen Samen	gemahl. Samen
Nr. I. Delph. Ajacis (frisch)	1,21 gr = 0,61%	1,97 gr = 0,99%
Nr. II. Delph. Consol. = (Ajac. alt) Gehe	0,78 gr = 0,4%	1,91 gr = 0,96%
Nr. III. Delph. Consol. (frisch) H. & S.	0,8 gr = 0,4%	7,86 gr = 3,93%

Diese Zahlen geben naturgemäß nicht die absoluten Mengen der in den Samen vorhandenen und daraus herstellbaren Alkaloide an. Da aber bei allen sechs Extrakten in ganz gleicher Weise verfahren war, so lassen sie sich sehr wohl untereinander vergleichen und geben ein Bild der relativen Verteilung der Basen in den Samen. Es zeigt sich, daß in der Tat die Hauptmenge der Alkaloide, besonders bei Delphinium Consolida, nicht in der Samenschale sitzt, also auch durch Extraktion der unzerkleinerten Samen nicht gewonnen werden kann. Die bei I und II erhaltenen Mengen sind annähernd gleich, bei III (frische

Consolida) ist aber die Ausbeute beträchtlich größer. Auch dadurch wird auf die Identität von I und II hingewiesen.

II. Darstellung der Alkaloide aus Delphinium Ajacis.

Die Herstellung der Rohalkaloide in größeren Mengen hatte, wie schon an anderer Stelle mehrfach erwähnt wurde, die Firma E. Merck - Darmstadt, übernommen, und zwar kamen 25,0 kg Samen zur Verarbeitung. Nachdem aus den unzerkleinerten Samen nur 10 gr Rohalkaloide gewonnen werden konnten, wurden sie wieder getrocknet, gemahlen und das noch sauer reagierende Pulver wurde weiter mit Alkohol extrahiert. Der beim Abdestillieren des Weingeistes im Vakuum bleibende Extrakt war stark fetthaltig; er wurde deshalb durch Schütteln mit Äther entfettet. Bei dieser Behandlung ging ein großer Teil der Alkaloide aus dem noch sauren Extrakte in den Äther hinein. Um die Basen aus demselben wieder zu gewinnen, wurde diese Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure so lange ausgeschüttelt, bis die Säure nichts mehr aufnahm. Die schwefelsaure Lösung der Alkaloide wurde dann mit dem Extrakte vereinigt und beide zusammen nacheinander mit Ammoniak und Äther, Ammoniak und Chloroform, Kalilauge und Äther, Kalilauge und Chloroform behandelt. Es wurden so vier Hauptfraktionen erzielt. Die Gesamtmenge der Rohalkaloide betrug 357,0 gr, also rund 1,4% des Samens. Von dieser Menge waren gegen 300,0 gr anscheinend krystallisierbar. Es war dies die aus ammoniakalischer Lösung durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Alkaloidmenge,

die vorläufig als Base A bezeichnet wurde, und weiter die aus der durch Kalilauge alkalisch gemachten Lösung durch Äther gewonnnene Base D. Beide waren krystallisierbar, während die beiden andern durch Chloroform ausgeschüttelten Fraktionen amorphe Basen lieferten, die zum Teil nur klebrige, harzige Massen bildeten. Ihre Untersuchung unterblieb vorläufig.

III. Untersuchung der Base A (= „Ajacin").

Ich beschäftigte mich zunächst mit der Untersuchung der krystallisierbaren Base A. Das Rohmaterial bildete sehr leichte und voluminöse, krystallinische Krusten und Stücke von gelblicher bis fast weißer Farbe und gab mit Alkohol, Chloroform u. a. gelbbraune Lösungen, ebenso waren die Lösungen in Säuren braun gefärbt. Zuerst handelte es sich also darum, ein farbloses, reines und einheitliches Alkaloid im krystallinischen Zustande daraus herzustellen. Nach mehreren Versuchen mit kleinen Mengen meines Materials fand ich, daß Alkohol von 60% sich am besten zur Umkrystallisation eignete. Ich erwärmte daher je 50,0 gr des Rohalkaloides auf dem Wasserbade mit möglichst wenig 60%igem Alkohol. Die Base löste sich mit gelbbrauner Farbe auf, ich filtrierte und stellte die Lösung zur Krystallisation bei Seite. Bei dem Lösen der Substanz bedurfte es einer gewissen Vorsicht, da auch nur ein kleines Erhöhen über die Lösungstemperatur der Base hinaus, oder längeres Erwärmen die Krystallisation erschwerte. Es trat in diesem Falle eine Verharzung und gewisse Zersetzung der die Base begleitenden Beimengungen auf, die sich in Form einer schmierigen Masse so-

wohl auf dem Boden der Krystallisierschale lagerte, als auch in erhöhtem Maße die krystallisierte Base selbst bräunlich zähe überzog. Die Krystallmasse wurde dann vorsichtig von dem sie bedeckenden harzigen Überzuge befreit, auf eine Nutsche gebracht und abgesaugt, um dann tropfenweise mit Alkohol von 95% weiter ausgewaschen zu werden. Allerdings wurde hierdurch die Base zum kleinen Teil wieder gelöst, doch nahm der Alkohol auch einen großen Teil der harzartigen Beimengungen mit sich fort. Das so erhaltene Alkaloid wurde dann auf einen Tonteller gebracht und getrocknet, um dann ein zweites und drittes Mal in der vorher besprochenen Weise aus 60%igem Alkohol umkrystallisiert zu werden, bezw. so oft, bis die Farbe der Krystalle rein weiß war und der Schmelzpunkt durchaus konstant blieb. Aus den harzartigen Beimengungen der ersten Krystallisation, die von den Krystallen getrennt worden waren, aber einen nicht unbeträchtlichen Teil des Alkaloids noch einschlossen, versuchte ich nach Möglichkeit weitere Mengen krystallisierter Base zu gewinnen. Die schmierige Masse löste sich in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe auf. Durch Behandeln mit Tierkohle trat nur eine teilweise Entfärbung ein. Beim Stehenlassen unter dem Abzuge bildeten sich wohl deutlich erkennbare Krystalle, doch war es nur in vereinzelten Fällen möglich, sie zu isolieren, da sich beim Absaugen das Filter stets verstopfte und die Base mit Verunreinigungen einen Brei von honigartiger Konsistenz bildete. Auch wiederholte andere Reinigungsversuche, unter anderm durch Lösen in 5- bis 10%iger Salzsäure, Alkalischmachen dieser Lösung mit Ammoniak, Ausschüttelung mit Äther und Wiederholung dieses Verfahrens hatten

nicht den gewünschten Erfolg. Die Mutterlaugen der einzelnen Krystallisationen wurden sachgemäß weiter behandelt.

Der Gewinn an reinem Material war demgemäß sehr gering. 50,0 gr Rohalkaloid ergaben durchschnittlich nur 8,0 gr reine Base der ersten Krystallisation. Es resultierte so ein vollkommen farbloses Alkaloid in warzenförmigen Krystallgruppen, mitunter auch federbartartig aneinander gereihte Krystallgruppen, oft lange Nadeln. Der Geschmack war stark bitter; die Lösung in Alkohol zeigte stark blaue Fluorescenz. Der Schmelzpunkt der viermal aus Alkohol umkrystallisierten lufttrocknen Substanz lag bei 142 bis 143° und änderte sich beim Umkrystallisieren nicht.

Die Base löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton; schwerer in Äther, Essigäther, kaum in Wasser. Gegen Lackmus zeigen sämtliche Lösungen eine stark alkalische Reaktion. Das beste Umkrystallisationsmittel ist Alkohol von 60%, desgleichen auch verdünnter Methylalkohol, während Alkohol absolutus die Base am leichtesten löst.

Die Festlegung der empirischen Formel an der Hand von Elementaranalysen bereitete zunächst manche Schwierigkeiten, da sich die getrocknete Substanz als hygroskopisch erwies, während das lufttrockne Material leicht etwas Krystallwasser beim Liegen verlor. Aus diesem Grunde wiesen auch die Analysen in ihren Werten anfangs mitunter Verschiedenheiten auf.

Ich unterwarf zuerst die zweite, reine Krystallisation der Base vom Schmelzpunkt 142 bis 143° in fein verriebenem Zustande der Verbrennung. Das Alkaloid wurde vorher bei 90 bis 100° im Trocken-

schranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Da jedoch während der Wägung im offnen Schiffchen fast das gesamte Wasser wieder aufgenommen wurde und ich zunächst den Wert benutzte, bei dem eine weitere Gewichtszunahme nicht mehr auftrat, so müssen die für die Analysen I bis V benutzten Substanzen als lufttrocken bezeichnet werden. Die reine Base nämlich enthält ein Molekül = 6,1 % Wasser, wovon beim Liegen an der Luft 1 % abgegeben wird (siehe Analyse XVII). Die völlig getrocknete Substanz nimmt aber an der Luft ebenfalls 5,2 % Wasser wieder auf, sodaß der Wassergehalt in beiden Fällen der gleiche ist.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale zur Ausführung gebracht. Es ergaben sich folgende Resultate:

I. 0,1378 gr lufttrockne Substanz lieferten 0,313 gr CO^2 und 0,0968 gr H^2O.

Gefunden: C = 61,95 %, H = 7,86 %.

II. 0,1216 gr lufttrockne Substanz lieferten 0,2722 gr CO^2 und 0,0918 gr H^2O.

Gefunden: C = 61,05 %, H = 8,45 %.

III. 0,168 gr lufttrockne Substanz lieferten 0,381 gr CO^2 und 0,1254 gr H^2O.

Gefunden: C = 61,85 %, H = 8,35 %.

IV. 0,1774 gr lufttrockne Substanz lieferten 0,3933 gr CO^2 und 0,1471 gr H^2O.

Gefunden: C = 60,47 %, H = 9,28 %.

V. 0,1646 gr lufttrockne Substanz lieferten 0,3638 gr CO^2 und 0,123 gr H^2O.

Gefunden: C = 60,28 %, H = 8,36 %.

Die soeben angeführten Analysen ergaben trotz exaktester Ausführung erhebliche Abweichungen, was mich veranlaßte, das Verfahren etwas zu ändern.

Da ich annahm, daß die Entwässerungstemperatur von 90 bis 100° noch nicht ausreiche, trocknete ich erst bei 100° bis zur Gewichtskonstanz und dann weiter bei 105°. Die Resultate waren auch hier sehr verschieden, je nachdem ich schnell oder langsam die Wägungen vornahm, da im letzten Falle wieder Wasser aufgenommen wurde.

VI. 0,1886 gr trockne Substanz lieferten 0,4404 gr CO^2 und 0,1474 gr H^2O.

Gefunden: C = 63,68%, H = 8,74%.

VII. Beim langsamen Wägen nahm dieselbe Substanzmenge durch Wasseraufnahme aus der Luft zu. Ihr Gewicht betrug hierdurch schließlich 0,1989 gr, die Gewichtszunahme also 5,2%. Sie lieferte dann lufttrocken:

C = 60,39% und H = 8,29%.

VIII. Die Substanz wurde nun zuerst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann an der Luft im Wägekasten gelassen, bis das Gewicht nicht mehr zunahm.

0,1574 gr lieferten jetzt 0,3516 gr CO^2 und 0,1238 gr H^2O.

Gefunden: C = 60,92%, H = 8,8%.

IX. 0,178 gr lufttrockne (vorher nicht entwässerte) Substanz lieferten 0,3986 gr CO^2 und 0,1222 gr H^2O.

Gefunden: C = 61,07%, H = 7,68%.

Für die beiden folgenden Analysen wurde die Base im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nach der Wägung wieder in das Vakuum gebracht und darin bis zum Einschieben in das Verbrennungsrohr gelassen, sodaß eine Wiederaufnahme von Wasser ganz verhindert wurde.

X. 0,1586 gr Substanz lieferten 0,3734 gr CO^2 und 0,102 gr H^2O.

Gefunden: C = 64,21% und H = 7,16%.

XI. 0,1518 gr Substanz lieferten 0,3592 gr CO^2 und 0,1036 gr H^2O.

Gefunden: C = 64,54% und H = 7,63%.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach dem Dumas'schen Verfahren ausgeführt. Für die letzte Stickstoffbestimmung wurde die Base über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wie bei Analyse X und XI.

XII. 0,1451 gr der lufttrocknen Substanz lieferten 5,8 ccm N.

b = 748, t = 15° Celsius, N = 4,66%.

XIII. 0,1824 gr lufttrockne Substanz lieferten 7,4 ccm N.

b = 743,5, t = 16° Celsius, N = 4,7%.

XIV. 0,1388 gr lufttrockne Substanz lieferten 5,7 ccm N.

b = 740, t = 19° Celsius, N = 4,67%.

XV. 0,1567 gr lufttrockne Substanz lieferten 5,9 ccm N.

b = 755, t = 22,5° Celsius, N = 4,33%.

XVI. 0,1294 gr der wasserfreien, über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrockneten reinsten Substanz lieferten 5,8 ccm N.

b = 751, t = 18° Celsius, N = 5,2%.

Der Wassergehalt der lufttrocknen Base wurde ebenfalls durch Trocknen im Vakuumexsiccator festgestellt.

XVII. 0,2522 gr Substanz erlitten einen Verlust von 0,0128 gr = 5,08% H^2O.

Gefunden an lufttrockner Substanz:

	I	II	III	IV	V	VII	VIII	IX	XII	XIII	XIV	XV	XVII	Mittel	Berechnet für $C_{15}H_{21}NO_4 + H_2O$
C =	61,95	61,05	61,85	60,47	60,28	60,39	60,92	61,07	—	—	—	—	—	60,99	60,56
H =	7,86	8,45	8,35	9,2	8,36	8,29	8,8	7,68	—	—	—	—	—	8,38	7,8
N =	—	—	—	—	—	—	—	—	4,66	4,7	4,67	4,33	—	4,59	4,72
H_2O =	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,08	5,08	6,1

Gefunden an wasserfreier Substanz:

	VI	X	XI	XVI	Mittel	Berechnet für $C_{15}H_{21}NO_4$
C =	63,68	64,21	64,54	—	64,14	64,47
H =	8,74	7,16	7,63	—	7,76	7,6
N =	—	—	—	5,2	5,2	5,03

Aus den erhaltenen Werten berechnet sich also die Formel $C_{15}H_{21}NO_4 + H_2O$, deren Richtigkeit durch die Analyse einiger Verbindungen bestätigt wurde. Die anfangs erhaltenen, etwas zu hohen Werte für C werden durch die Abgabe von Krystallwasser an trockner Luft völlig erklärt.

Die in der reinen Substanz vorliegende einheitliche und gut charakterisierbare Base wurde als „Ajacin“ bezeichnet.

IV. Allgemeines Verhalten der Basen gegen Alkaloidreagentien.

Das Ajacin wurde hinsichtlich seines Verhaltens gegen Alkaloidreagentien vergleichshalber gleichzeitig mit der später zu besprechenden Base D untersucht. Beide krystallisierbaren Basen sind gegen Alkaloidfällungsreagentien ziemlich empfindlich, wie aus der nachstehenden Übersicht (Tabelle I) hervorgeht, besonders gegen Kaliumwismutiodid, Jodiodkalium und Neßlers Reagens. Im allgemeinen ist das Ajacin gegen Fällungsreagentien etwas empfindlicher; nur durch Kaliumdichromat wird es in mäßiger Verdünnung

nicht gefällt, während Base D damit noch in Lösung 1 : 1000 eine Trübung gibt. Besonders charakteristische Farbenreaktionen zeigen sie beide nicht.

Tabelle I.

Verhalten gegen die gebräuchlichsten Alkaloidreagentien.

Lösung von salzsaurer Base	A	D	A	D	A	D	A	D
Verdünnung 1:	100	100	1000	1000	5000	5000	10000	10000
Kaliumwismutiodid	+	+	+	+	schwach	+	sehr schwach	sehr schwach
Kaliumkadmiumiodid	+	—	schwach	—	—	—	—	—
Kal.-Quecksilberiodid	+	+	+	sehr schwach	—	—	—	—
Jodiodkalium	+	+	+	+	sehr schwach	+	—	—
Pikrinsäure	+	—	schwach	—	—	—	—	—
Phosphormolybdänsäure	+	+	sehr schwach	sehr schwach	—	—	—	—
Phosphorwolframsäure	+	+	schwach	schwach	—	—	—	—
Platinchlorid	+	—	—	—	—	—	—	—
Goldchlorid	+	+	+	sehr schwach	—	—	—	—
Tannin	—	—	—	—	—	—	—	—
Quecksilberchlorid (1 : 20)	+	schwach	schwach	sehr schwach	—	—	—	—
Zinksulfat gesättigt	+	+	—	sehr schwach	—	—	—	—
Neßlers Reagens	+	+	+	+	sehr schwach	sehr schwach	—	—
Kaliumdichromat	—	schwach	—	sehr schwach	—	—	—	—
Natronlauge 33 %	+	+	schwach	schwach	sehr schwach	—	—	—
Ammoniak 10 %	+	+	—	—	—	—	—	—
Bromwasser	+	+	+	+	sehr schwach	—	—	—

Tabelle II.

Reagens	Base A (Ajacin)	Base D
Konzentrierte Schwefelsäure		
kalt	farblos	Gelbfärbung
heiß	gelblich-braun	braunrot
+ 1 gtt HNO_3	blaßgelblich	braunrot
Konzentrierte Schwefelsäure nach viertägigem Stehen und wenig Phenol, heiß	braunrot, dann grün	braunrot, dann grün
Konzentrierte Salpetersäure	farblos	farblos
Erdmanns Reagens, kalt	farblos	farblos
heiß	gelb-braun	farblos
Molybdänschwefelsäure	unverändert	Gelbfärbung
Molybdänschwefelsäure + 1 gtt rauch. HCl	unverändert	Gelbfärbung
Vanadinschwefelsäure	unverändert	unverändert
Formalinschwefelsäure	farblos	farblos
Konzentrierte Schwefelsäure + 1 gtt Eisenchloridlösung	unverändert	Gelbfärbung
Schersches Reagens: Perhydrol 1,0 gr + 10,0 gr konzentrierte Schwefelsäure	farblos	farblos

V. Bestimmung der Moleculargröße des Ajacins.

Während ich beschäftigt war durch Elementaranalysen des Ajacins die empirische Zusammensetzung desselben zu ergründen, suchte ich zu gleicher Zeit auch seine Moleculargröße festzustellen. Es handelte sich hierbei auch darum, den Beweis zu erbringen, daß mit dem Ausdruck der Formel $C_{15}H_{21}NO_4 + H_2O$

das Molecül der Base tatsächlich dargestellt wird, oder aber zu entscheiden, ob ein Vielfaches der Formel zu wählen sei. — Zu diesem Zwecke führte ich die Moleculargrößebestimmungen sowohl nach dem kryoskopischen Verfahren, als auch durch Titration aus. Zur Bestimmung nach Raoult bediente ich mich des von Beckmann konstruierten Apparates. Von den in Betracht kommenden Lösungsmitteln wählte ich Benzol, in dem sich die Base am besten auflöste. Der konstante Gefrierpunkt des Benzols war 4,765°. Die zur Anwendung kommende Base wurde dreimal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 142,5°. Die durch diese Methoden erhaltenen Werte der Moleculargröße liegen sämtlich bedeutend höher als der aus den Analysen berechnete. Die Resultate des Raoultschen Verfahrens waren folgende:

Lösungsmittel:		Substanz:	Depression:	M.:	Konzentration:
I. Benzol	9,9098	0,1051	0,11°	491,8	1,06 %
II. „		0,1712	0,155°	568,5	1,72 %
III. „		0,3042	0,265°	591,2	3,06 %
IV. „	26,2759	0,0951	0,04°	580,8	0,36 %
V. „	30,2719	0,0996	0,05°	535,6	0,32 %

Zur maßanalytischen Moleculargewichtsbestimmung wurde die wiederholt umkrystallisierte reine Base vom Schmelzpunkt 142,5° in lufttrockenem Zustande in 50 ccm $^{n}/_{100}$ HCl gelöst und mit $^{n}/_{100}$ Kalilauge zurücktitriert, um die Anzahl Kubikzentimeter der gebundenen Salzsäure zu finden. Die Titrationen ergaben ebenfalls höhere Werte.

I. 0,0818 gr der Base ergaben: M = 341,5.

II. 0,1075 gr der Base ergaben: M = 339,6.

III. 0,1 gr der Base ergaben: M = 319,0.

Die an der Hand der Elementaranalysen gefundene Formel $C_{15}H_{21}NO_4 + H_2O$ verlangt das Molecular-gewicht 297,2. Nach dem Raoult'schen Verfahren aber findet man bedeutend höhere Werte. Diese Abweichungen überraschen jedoch nicht. Sie lassen sich dadurch erklären, daß mit der Konzentration der Lösung auch das Moleculargewicht scheinbar wächst, was an den von mir ausgeführten Bestimmungen deutlich zu erkennen ist. Eine Sicherheit bietet die Molecular-gewichtsbestimmung nach Raoult nur bei chemisch indifferenten oder bei wenig chemisch aktiven Stoffen. Die starken organischen Säuren, Basen, Salze, überhaupt alle Elektrolyte, verhalten sich ja schon aus dem Grunde abweichend, weil bei Gegenwart von Wasser, auch Krystallwasser, eine geringe Dissoziation auch in Benzollösung auftritt, wodurch das Molecular-gewicht scheinbar kleiner werden muß. Andererseits ist aber auch eine scheinbare Erhöhung der Molecular-größe bei einer Reihe von Körpern beobachtet worden, verursacht durch Assoziation. Solche Stoffe besitzen die Eigenschaft, beim Übergang in den flüssigen Zustand, beim Auflösen, Aggregate von Molecülen zu bilden, das heißt, sie trennen nicht sofort ihre Molecüle von einander. Es wächst mit der Konzentration der Lösung die Größe der Molecularkomplexe, während ihre Anzahl natürlich sinkt. Werden also gleiche Mengen einer solchen Substanz in verschiedenen Mengen desselben Lösungsmittels aufgelöst, so sind in der verdünnten Lösung eine größere Menge freibeweglicher Molecüle vorhanden als in der konzentrierten, obwohl in beiden Fällen dieselbe Gewichtsmenge Substanz angewandt wurde. Somit steht bei der Gefrierpunktsbestimmung einer solchen Substanz die Zunahme der Depression nicht im Verhältnis zu der zunehmenden Konzentration,

sie muß fortwährend geringer werden. Der gefundenen Depression entsprechend ändert sich auch in einem solchen Falle die Moleculargröße; sie muß um so größer werden, je konzentrierter die Lösung ist.

Die durch Titration gefundenen Werte nähern sich weit mehr dem berechneten 297,2. Es erschien unnötig, diese Versuche noch weiter fortzusetzen, da schon aus den angeführten Daten hervorgeht, daß das Moleculargewicht nicht ein Vielfaches der durch die Analysen gefundenen Zahl sein kann.

VI. Salze des Ajacins.

Trotz größter Bemühungen gelang es mir nicht, ein krystallisierbares Salz des Ajacins zu erhalten. Meine Versuche, ein salzsaures, bromwasserstoffsaures, jodwasserstoffsaures Salz darzustellen, schlugen alle fehl. Wenn ich auch von dem schwefelsauren Salz eine Krystallisation erzielte, war es mir doch unmöglich, dieses in reiner Form, frei von anhaftender Schwefelsäure, herzustellen. Es besaß deshalb für mich nur einen zweifelhaften Wert. Ich mußte mich daher auf die Gold- und Platinsalze der Base beschränken, die ich durch Fällung in amorpher Form erhielt und mit deren genauen Untersuchung ich mich befaßte, wie ich später zeigen werde.

a) Versuche das salzsaure Salz zu gewinnen.

Da sich das salzsaure Salz in Wasser außerordentlich leicht löste und eine Krystallisation aus wässriger Lösung daher nicht zu erreichen war, wurden 2,0 gr der Base und zwar die erste Krystallisation mit etwas Alkohol angerührt, die Flüssigkeit

reagierte alkalisch. Dieser alkoholischen Flüssigkeit wurde dann eine 6%ige Salzsäurelösung, die durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in Alkohol absolutus bereitet war, bis zur neutralen Reaktion zugesetzt. Die Base löste sich noch nicht vollständig, ich setzte daher weiter einige Tropfen der eben beschriebenen Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu. Das Alkaloid wurde so in das salzsaure Salz übergeführt, die Lösung filtriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Eine Krystallisation war jedoch nicht zu erzielen, obwohl ich öftere Versuche damit anstellte. Jedesmal bildete sich am Boden der Schale eine hellgelbe gallertartige Abscheidung, die auch nicht die geringste Spur einer Krystallisation zeigte. Ich stellte mir daher weiter eine absolut-alkoholische Lösung des salzsauren Salzes her und überschichtete dieselbe in einem für diesen Zweck geeigneten hochwandigen Glase vorsichtig mit der doppelten Menge Äther. Es machte sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine stark milchige Trübung bemerkbar. Ohne umzurühren überließ ich die Flüssigkeit sich selbst. Nach zweitägigem Stehen war die Trübung vollständig verschwunden, die Flüssigkeit hatte eine gelbliche Färbung angenommen. Dasselbe widerholte sich auch bei weiterem Zusatz von Äther. Ich ließ nun den Äther langsam verdunsten. Der Boden des Gefäßes bedeckte sich allmählich statt mit der gewünschten Krystallisation mit einer gelben Gallerte. Auch dies Verfahren, das ich mehrmals bei verschiedenen Temperaturen anwandte, führte zu keinem Ergebnis. Ich stellte mir daher von Neuem eine alkoholische, salzsaure Lösung meiner Base her und fällte das Salz in amorphen Flocken aus, indem ich die Lösung tropfenweise in eine genügende Menge Äther goß. Das aus-

gefällte Salz wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Schmelzpunkt des in Äther gefällten salzsauren Salzes lag bei 93°.

Hiervon machte ich eine Chlorbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege. Angewandt wurden 0,1366 gr obigen salzsauren Salzes. Die Substanz wurde im Becherglase gelöst, die Lösung mit wenigen Tropfen Salpetersäure und mit einer genügenden Menge Silbernitrat versetzt etc.

0,1366 gr des getrockneten Salzes ergaben 0,0269 $AgCl = 4{,}86\,\%$ Cl.

Die Bestimmung der Trockensubstanz geschah im Porzellantiegel bei 90—100° im Trockenschrank. Es wurden bei dieser Temperatur nur kleine Mengen hygroskopischer Feuchtigkeit, aber kein Krystallwasser abgegeben (ca. 0,5 %). Bei dem niedrigen Schmelzpunkt erschien die Anwendung höherer Temperaturen wegen des möglicherweise eintretenden Verlustes an Chlorwasserstoff unzweckmäßig.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,173 gr Substanz lieferten 0,3516 CO^2 und 0,112 H^2O.

Gefunden: $C = 55{,}43\,\%$, $H = 7{,}24\,\%$.

Die Stickstoffbestimmung führte ich nach Dumas aus. 0,1394 gr Substanz lieferten 5,0 ccm N, $C = 746$, $t = 16{,}4°$ Celsius, $N = 4{,}16\,\%$.

Berücksichtigt man, daß das trockne, gefällte salzsaure Salz in der analysierten Form noch wechselnde, allerdings sehr kleine Mengen von hygroskopischem Wasser enthalten haben dürfte, so muß es nach der Formel $(C_{15}H_{21}NO_4)_2HCl + 2H_2O$ zusammengesetzt sein.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{21}NO_4)_2HCl_2 + 2H_2O$:
Cl: 4,86 %	5,62
C: 55,43 %	55,76
H: 7,24 %	7,52
N: 4,16 %	4,45

In ganz ähnlicher Weise wie beim salzsauren Salz versuchte ich weiter das brom- und jodwasserstoffsaure Salz des Ajacins herzustellen. — Leider war es bei keinem der Versuche möglich, eine Krystallisation zu erzielen.

b) Das schwefelsaure Salz des Ajacins.

1,0 gr der Base wurden zunächst mit Alkohol absolutus angerührt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur neutralen bezw. schwach sauren Reaktion versetzt, um dann der Krystallisation überlassen zu werden. Die Lösung des schwefelsauren Salzes zeigte starke Fluorescenz, die bei keinem der übrigen Salze auftrat. Bei dem Verdunsten bildeten sich keine Krystalle, vielmehr haftete eine glasige, etwas harzige, feste Masse dem Boden der Krystallisierschale an. Diese Masse löste ich zur Umkrystallisation in Alkohol von 50% und später in 60%igem Alkohol auf, ohne daß Krystalle sich zeigten; erst beim Verdunsten einer 70%igen alkoholischen Auflösung des schwefelsauren Ajacins machten sich schöne Kryställchen bemerkbar. Da die kleine Probe nicht genügte, um mehrere Versuche vornehmen zu können, wurde aus einer Menge von 3,0 gr Alkaloid das schwefelsaure Salz hergestellt. Die Krystalle wurden abgesaugt, auf Ton gestrichen und tropfenweise mit Essigäther ausgewaschen, um im Vacuumexsiccator über Ätzkalk getrocknet zu werden. Die Mutterlaugen des schwefelsauren Salzes behandelte ich weiter; es bildete sich schließlich ein

hornartiger Bodensatz, der noch Krystalle in sich schloß. Ich versuchte dieselben auf verschiedene Weise von der anhaftenden Schwefelsäure, durch Umkrystallistion aus reinem Essigäther sowohl, wie aus einem Gemische von Alkohol und Essigäther zu befreien. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag nach dem Trocknen über Ätzkalk bei 143°. In diesem Zustande verwandte ich sie zu meinen weitern Untersuchungen.

I. 0,2622 gr ergaben, mit Chlorbaryum gefällt, 0,046 $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 7,35% H_2SO_4.

II. 0,1534 gr ergaben 0,0315 $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 7,04% H_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{21}NO_4)_4H_2SO_4$
H_2SO_4: 7,35 und 7,04 %	8,1 %

Ob das Salz wirklich diese Zusammensetzung hat, muß dahingestellt bleiben, da die analysierte Probe wahrscheinlich nicht rein war, ein gut krystallisiertes reines Salz aber bisher nicht erhalten werden konnte.

c) Herstellung des Goldsalzes.

Nach mehreren Vorversuchen wurde 1,0 gr der Base in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und tropfenweise unter stetigem Umrühren bis zur völligen Ausfällung mit Goldchlorid versetzt. Den amorphen Niederschlag saugte ich sofort ab, wusch ihn mit Wasser gründlich aus und trocknete ihn im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz.

0,2084 gr Substanz ergaben 0,0456 Au. Au = 21,88%.

Stickstoffbestimmung:

0,1126 gr Substanz lieferten 3,2 ccm N. C = 742. t = 18,5° Celsius. N = 3,26%.

Es kommen für das Goldsalz des Ajacins zwei Formeln in Betracht: Für das normale Goldsalz:

$$C_{15} H_{21} NO_4 H Au Cl_4,$$

das theoretisch den Wert von 31,85% Au verlangt und für das basische Salz:

$$(C_{15} H_{21} NO_4)_2 H Au Cl_4 = 21,95\% \text{ Au.}$$

Letzterer Wert deckt sich mit dem von mir gefundenen von 21,88% Au sehr gut, sodaß also dem Goldsalze des Ajacins die Formel:

$$(C_{15} H_{21} NO_4)_2 H Au Cl_4$$

zukommt, die zugleich eine Kontrolle und Bestätigung der empirischen Formel bildet.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{15} H_{21} NO_4)_2 H Au Cl_4$
Au = 21,88%	21,95%
N = 3,26%	3,13%

d) Das Platinsalz der Base.

Es wurde in genau derselben Weise wie das Goldsalz dargestellt, durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen des Salzes mit der gerade noch zur Ausfällung hinreichenden Menge Platinchlorid. Das ausgefällte Salz wurde gleichfalls sofort abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Platindoppelsalz ist weit leichter zersetzlich als das Goldsalz, besonders neigt es in feuchtem Zustande zur Reduktion. Außerdem wurden, soweit die Analysendaten verwertbar sind, nach den Versuchsbedingungen, das heißt je nach den Mengenverhältnissen zwischen

Platinchlorid und salzsaurem Salz, zwei verschiedene Salze erhalten. Nach dem eben beschriebenen Verfahren erhielt ich eine Verbindung der Formel:

$$(C_{15}H_{21}NO_4)_4H_2PtCl_6.$$

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,109 gr trockne Substanz ergab 0,015 gr Pt. Pt = 13,67%.

II. 0,1027 gr trockne Substanz ergab 0,0132 gr Pt. Pt = 12,85%.

III. 0,1086 gr trockne Substanz ergab 3,9 ccm N. b = 744. t = 20,5° Celsius. N = 4,09%.

Gefunden:			Berechnet für: $(C_{15}H_{21}NO_4)_4H_2PtCl_6$;
N = —	—	4,09	3,7
Pt = 13,67	12,85	—	12,76

Eine weitere Probe des Platinsalzes wurde aus dem Rest des Goldsalzes in folgender Weise gewonnen. 0,8 gr des Goldsalzes brachte ich in fein verriebenem Zustande in ein Kölbchen, fügte Wasser hinzu, säuerte mit Salzsäure an und leitete bis zur vollständigen Sättigung Schwefelwasserstoff in die vorher etwas erwärmte Flüssigkeit. Nach dem Absetzen und nochmaligem Erwärmen bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs wurde der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat aber auf dem Wasserbade eingedampft. Das Schwefelgold wurde dann in einem kleinen Mörser verrieben, wieder mit Wasser versetzt, die Mischung salzsauer gemacht und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat mit dem ersten vereinigt und bis auf etwa 5 ccm eingedampft. Nach dem Filtrieren wurde diese Lösung mit Platinchlorid im Überschuß gefällt und entsprechend weiter behandelt. Von dem im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz ge-

trockneten Salze wurde eine Platinbestimmung gemacht.

0,2884 gr Substanz ergab 0,0586 Pt. Pt = 20,31%.

Dem der gefundenen Formel entsprechenden Platinsalze $(C_{15}H_{21}NO_4)_2H_2PtCl_6$ entspricht ein Wert von 20,13% Pt, sodaß also auch das Platinsalz die Richtigkeit der gefundenen Formel für die Base bestätigt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{21}NO_4)_2H_2PtCl_6$:
Pt = 20,31%	20,13%

Durch die beschriebenen Versuche ist festgestellt worden, daß das Ajacin nach der Formel $C_{15}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist. Seine Salze, die sich durch geringe Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, neigen zur Bildung von basischen Verbindungen, in denen auf ein Äquivalent Säure zwei Basenäquivalente gebunden sind. Die nach den ersten Analysen solcher Salze vorhandene Möglichkeit, daß dem Ajacin die doppelte Molekulargröße $C_{30}H_{42}N_2O_8$ zukommt und diese Verbindung als einsäurige Base fungiere, wird durch die weitere Untersuchung ausgeschlossen. Dagegen sprechen die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen, außerdem konnten auch Salze von normaler Zusammensetzung dargestellt werden, insbesondere wurden beim Platinsalz beide Formen erhalten.

e) Einwirkung von Brom auf die Base.

Anschließend an die Untersuchung der Salze des Ajacins suchte ich zur weiteren Orientierung das Verhalten der Base gegen Brom festzustellen, in der Hoffnung, ein krystallisierbares Substitutions- oder Additionsprodukt zu gewinnen. 1,0 gr des Ajacins löste ich in wenig Alkohol absolutus auf und setzte

dieser Flüssigkeit eine Lösung von Brom in Alkohol absolutus im Verhältnis 1 : 10 tropfenweise zu, bis die rotgelbe Färbung, ein Überschuß von Brom, nicht mehr verschwand. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße in den Eisschrank gesetzt und stehen gelassen. Eine Krystallisation war auch hier nicht zu erzielen, es blieb vielmehr ein gallertartiger Rückstand übrig, den ich aus Alkohol in den verschiedensten Mischungsverhältnissen von 70%, 60%, 40% etc. umzukrystallisieren suchte, doch ohne Erfolg. Auch durch Schichten der alkoholischen Lösung mit Äther war ein fester, krystallisierbarer Körper nicht zu gewinnen.

VII. Versuche zur Feststellung der Bindungsweise des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

Nachdem die empirische Formel des Ajacins feststand, wandte ich mich der näheren Erforschung seiner Konstitution zu und suchte zunächst Aufschluß über die Bindungsweise der vier Sauerstoffatome und des Stickstoffatoms zu erhalten. Über die Stellung der Sauerstoffatome sollten einerseits Methoxylbestimmungen, andererseits Acylierungsversuche orientieren.

a) Bestimmung der Methoxylgruppen.

Diese Bestimmung wurde nach dem Zeisel'schen Verfahren ausgeführt. Es beruht auf der Überführbarkeit des Methyls der CH_3O-Gruppe durch Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom in Jodmethyl und Bestimmung des Jods in der durch Umsetzung des Jodmethyls mit alkoholischer Sibernitratlösung erhaltenen Doppelverbindung von Jodsilber und Silber-

nitrat $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$ bezw. dem aus der Doppelverbindung mit Wasser entstehenden Jodsilber. Zur Anwendung kam eine Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°. Schon nach zwanzig Minuten, vom Sieden der Jodwasserstoffsäure an gerechnet, begann die Silberlösung sich zu trüben, um nach Verlauf einer Stunde sich zu klären. Nachdem ich die Substanz noch fünfzehn Minuten weiter erhitzt hatte, unterbrach ich den Versuch, den ich einige Male wiederholte. Im zweiten mit Silbernitratlösung gefüllten Kölbchen war auch eine geringe Trübung zu erkennen, die bei der Verdünnung mit der fünffachen Menge Wasser einen geringen Niederschlag bildete. Dieser krystallinische Niederschlag von Jodsilber mit Silbernitrat wurde nach der von Zeisel angegebenen Weise weiter behandelt und das sich bildende Jodsilber gesammelt und gewogen. So erhielt ich für CH_3O folgende Werte:

I. 0,189 gr ergaben 0,2625 AgJ, woraus sich 30,31% CH_3O berechneten.

II. 0,1932 gr ergaben 0,299 $AgJ = 34{,}2\%$ CH_3O.

III. 0,1681 gr ergaben 0,2335 $AgJ = 30{,}0\%$ CH_3O.

Das Ajacin hat die Formel $C_{15}H_{21}NO_4 + H_2O$. Ihr Molekulargewicht beträgt 297,2. Die für die Methoxylgruppen berechneten Werte sind für eine $O \cdot CH_3$-Gruppe $= 11{,}1\%$, für zwei $O \cdot CH_3$-Gruppen $= 22{,}21\%$ für drei $O \cdot CH_3$-Gruppen $= 33{,}31\%$. Letzter Wert stimmt mit den von mir gefundenen Resultaten in der Hauptsache überein. Meine Untersuchungen ergeben also die Anwesenheit von drei Methoxylgruppen im Molekül des Ajacins.

Die Rückstände der Methoxylbestimmung wurden eingedampft und in destilliertem Wasser unter Zusatz

von Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde wieder eingedampft, nachdem sie vorher bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure versetzt war. Den Rückstand der verdampften Flüssigkeit löste ich in verdünntem Alkohol, setzte bis zur Gelbfärbung schweflige Säure zu und filtrierte die ungelösten Harze ab. Das Filtrat versetzte ich mit feuchtem Chlorsilber, filtrierte und stellte zur Krystallisation bei Seite. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 166—167°, es trat dann eine Zersetzung, Verkohlung der Substanz, ein. Zu weitern Versuchen war die Menge der gewonnenen Krystalle nicht ausreichend, es konnte deshalb auch keine Elementaranalyse ausgeführt werden.

Die Formel des Ajacins konnte also bereits aufgelöst werden in

$$C_{12}H_{12}N\begin{cases}O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\\O.\end{cases}$$

b) Benzoylierung nach der Schotten-Baumannschen Methode.

Zur Ermittelung, ob das vierte Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe in dem Ajacin enthalten sei, deren Wasserstoffatome durch Säureradikale ersetzt werden kann, wurden Versuche zur Benzoylierung und Acetylierung angestellt.

Ich löste 1,0 gr der Base in fünfzig Gramm Äther, die sich in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche befanden. Nachdem ich 50,0 gr 20% iger Natronlauge und 6,0 gr Benzoylchlorid hinzugefügt hatte, schüttelte ich solange, bis der heftige Geruch des Säurechlorids

verschwunden war. Die Temperatur durfte nicht über 25° steigen. Dem Reaktionsgemisch fügte ich das zur vollständigen Auflösung nötige Wasser hinzu und trennte die ätherische von der wässerigen Lösung. Nach dem Filtrieren wurde die Ätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die wässerige alkalische Flüssigkeit wurde noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten des Äthers zurückgebliebenen Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der noch nicht umkrystallisierten Krystalle lag bei 142,5°. Nach Schmelzpunkt und Krystallform handelte es sich hierbei nur um unverändertes Ajacin. Zur weitern Gewinnung etwa benzoylierter Base schüttelte ich sodann die wässerige alkalische Flüssigkeit mehrmals mit Chloroform-Äther (1 + 3) aus, verdampfte die Chloroformätherlösung und krystallisierte die resultierenden Krystalle für sich in verdünntem Alkohol um. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 132,5°. Die mit der Substanz ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Resultate.

0,1362 gr Substanz lieferten 0,2982 CO^2 und 0,1196 H^2O.

Gefunden: C = 59,71%, H = 9,82%.

Stickstoffbestimmung: 0,1424 gr Substanz gaben 4,2 ccm N.

b = 756, t = 20,5° Celsius, N = 3,42%.

Den gefundenen Werten nach handelte es sich auch hierbei nur um unreines Ajacin, eine Benzoylierung der Substanz war nicht eingetreten.

Bei Wiederholung des Benzoylierungsversuches nach Panormow unter etwas veränderten Versuchsbedingungen wurde die alkalische Flüssigkeit jetzt

viermal mit Chloroform-Äther ausgeschüttelt. Nach Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten wurde die Hauptmenge der Chloroform-Äthermischung abdestilliert und der Rest derselben auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wurde wiederholt umkrystallisiert, erst aus reinem, dann aus verdünntem Methylalkohol, da die Krystalle der ersten Umkrystallisation eine braune Färbung aufwiesen. Eine Benzoylierung war auch bei diesem Versuche nicht eingetreten.

c) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

Da die Benzoylierung des Ajacins zu keinem befriedigenden, klaren Resultate geführt hatte, wurde jetzt versucht, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base über eine vielleicht vorhandene Hydroxylgruppe klaren Aufschluß zu erhalten.

Nach Liebermann und Hörmann setzte ich 5,0 gr Essigsäureanhydrid 1,0 gr der Base und 1,0 gr frisch geschmolzenes, wasserfreies essigsaures Natrium zu. Diese Mischung erhitzte ich 1½ Stunden am Rückflußkühler und ließ erkalten. Nach Zusatz von Wasser schüttelte ich die Flüssigkeit mit Äther aus und verdampfte den Äther auf dem Wasserbade. Da der Geruch nach Essigsäure noch immer etwas bemerkbar war, wurde wiederholt mit kleinen Mengen Wasser eingedampft und dann die restierende, braune, schmierige Masse in verdünntem Methylalkohol umzukrystallisieren versucht. Sie wurde dann, da eine Krystallisation nicht eintrat, mit Tierkohle behandelt und erneut umkrystallisiert. Eine Acetylierung der Base ließ sich nicht nachweisen. Auch bei einem neuen Versuche konnte eine Acetylverbindung nicht gewonnen werden.

Beide Versuche gelangen also nicht, die Benzoylierung sowohl wie die Acetylierung. Man kann demnach mit Wahrscheinlichkeit behaupten, daß das Molecül der vorliegenden Base keine Hydroxylgruppen aufweist. Es sind jedoch auch Fälle bekannt, wo die Acylierung einer Hydroxylgruppe durch sterische Hinderung nicht direkt erreichbar ist, worauf wenigstens hingewiesen werden soll. Beim Ajacin scheint das vierte Sauerstoffatom in anderer Weise gebunden zu sein.

d) Einwirkung von Jodmethyl auf Ajacin.

Was die Bindungsweise des Stickstoffs anbelangt, so war es zunächst von Interesse, zu wissen, ob das Ajacin, wie fast alle wichtigeren Pflanzenbasen, den Charakter einer tertiären Base trägt, oder ob es, wie es bei einigen der bekannten Alkaloide der Fall ist, als ein sekundäres Monamin anzusprechen ist. Verbindungen mit einer NH- und NH_2-Gruppe, die sekundären und primären Basen, lassen sich meist mit Leichtigkeit in diesen Gruppen acylieren. Da nun die Einführung eines Säurerestes — Benzoyl beziehungsweise Acetyl — in das Ajacinmolecül nicht gelungen war, so schien es von vornherein unwahrscheinlich, daß es sekundären oder gar primären Charakter trage. Um diese Frage zu entscheiden, ließ ich Jodmethyl auf die Base einwirken. Es war nicht möglich ein Jodmethylat zu erhalten.

e) Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ajacin.

Nach vorstehenden Beobachtungen ist kaum anzunehmen, daß Ajacin eine primäre oder sekundäre

Base ist. Zur weiteren Kennzeichnung hielt ich es für angebracht, auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ajacin kennen zu lernen.

0,5 gr der Substanz wurden in wenig Wasser, dem 10 bis 15 Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt waren, gelöst und diese Lösung mit einer entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt. Beim Umrühren mit einem Glasstabe trat unter Aufschäumen und Entwicklung roter Dämpfe eine lebhafte Reaktion ein. Die Flüssigkeit trübte sich milchig, und machten sich klebrige, fadenziehende Massen bemerkbar. Nach öfterem Ausschütteln mit Äther wurde die ätherische Lösung verdampft; es blieb ein gallertartiger Rückstand zurück. Eine kleine Menge desselben brachte ich darauf in reine konzentrierte Schwefelsäure, in der ich eine geringe Menge Phenol aufgelöst hatte. Es trat keine Nitrosoreaktion ein. Der gesamte gallertartige Rückstand wurde darauf in wenig Alkohol von 95 bis 96% gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Der Schmelzpunkt der abgesaugten Krystalle bewies, daß keine Einwirkung der salpetrigen Säure stattgefunden hatte, vielmehr nur unverändertes Ajacin vorlag. Der Versuch wurde mit 1,0 gr Substanz wiederholt. Der Niederschlag wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und die Ätherlösung verdampft. Da nur ein geringer Teil des Niederschlages sich in Äther löste, schüttelte ich weiter mit reinem Chloroform aus und verdampfte dasselbe. Diesen Chloroformrückstand vereinigte ich mit der aus der verdampften Ätherlösung restierenden Substanz, löste die ganze Menge wieder in Chloroform, filtrierte und ließ langsam verdunsten. Es blieb eine Gallerte zurück, die ich in wenig Choroform wieder auflöste und tropfenweise unter ständigem Umrühren in Äther eintrug,

wodurch eine flockige Abscheidung eintrat. Die Fällung wurde schnell abfiltriert und der Niederschlag auf dem Filter im Vacuumexsiccator sofort abgesaugt, da er sich als sehr hygroskopisch erwies. Bei der Prüfung vorliegender Bindung mit dem Liebermannschen Reagens trat eine schöne burgunderrote Färbung auf. Von einer Nitrosoverbindung konnte jedoch auch jetzt keine Rede sein, da sich die erwärmte Lösung hätte grün färben müssen; außerdem gibt auch die ursprüngliche Base die gleiche Färbung. Es ließen sich durchaus keine Anhaltspunkte finden, die auf die Bildung einer Nitrosoverbindung hätten schließen lassen. Das Ajacin blieb unter der Einwirkung der salpetrigen Säure im wesentlichen unverändert, wie aus dem ersten Versuch hervorgeht. Wie die Methylierungs- und Acylierungsversuche weist auch dieses Verhalten darauf hin, daß im Ajacin eine primäre oder sekundäre Base nicht vorliegt.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigten die reinen Basen Ajacin und Base D. bei der Liebermannschen Reaktion. Mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, blieben die Lösungen bei mehrtägigem Stehen zunächst farblos, versetzte ich sie aber dann mit Phenol, so nahmen die Lösungen zuerst eine braunrote, dann grüne Färbung an.

Durch die unter VII beschriebenen Versuche konnte also die Bindungsweise von 3 Sauerstoffatomen aufgeklärt werden, während die des vierten zunächst unbekannt bleibt.

Meine im Folgenden beschriebenen Spaltungsversuche, die nur mit kleinen Proben der Base durchgeführt werden konnten, haben zunächst nur orientierenden Wert.

VIII. Versuche zur Spaltung des Ajacins durch Oxydation.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. — 1,0 gr des Alkaloids, in 10 ccm Wasser suspendiert, wurde mit Schwefelsäure neutral bis schwach sauer gemacht und mit einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung, die mit dem gleichen Volumen 10%iger Natronlauge verdünnt war, versetzt. Nach genügendem Zusatz machte sich eine grüne bis dunkelgrün-rote Färbung bemerkbar. Den Niederschlag ließ ich absetzen, filtrierte den Manganschlamm ab und wusch mit heißem Wasser mehrmals aus. Die alkalische Lösung wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rest der ätherischen Flüssigkeit vorsichtig verdampft. Dann säuerte ich die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und schüttelte sie ebenfalls mit Äther aus. Der Äther wurde entwässert und verdampft. Nun wurde die saure, wässerige Lösung weiter mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform verdampft. Es blieb eine Gallerte zurück, die nach einigen Tagen fest wurde; eine Krystallisation war nicht zu erzielen. Auch der Ätherrückstand, der aus der alkalischen Flüssigkeit erhalten war, bildete ein nicht krystallisierendes Harz und war der Menge nach ganz geringfügig, während die Ätherauszüge der sauren Lösung beim Verdunsten gelbe Kryställchen hinterließen, die ich aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Es bildeten sich, mit dem bloßen Auge betrachtet, flockige Ausscheidungen, die unter dem Mikroskop als Aggregate von sechsseitigen Täfelchen und Sternchen erschienen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schieden sich nach zweitägigem Stehen gelb gefärbte Krystalle ab; die Mutterlauge

wurde weiter eingedampft. Nach dem Erkalten bildeten sich beim Stehen ebenfalls krystallinische Flocken, die von Öltröpfchen durchsetzt waren. Eine größere Ausbeute war trotz mehrfacher Versuche nicht zu erzielen. Aus diesem Grunde nahm ich die zuletzt ausgeschiedenen Krystalle wieder mit Äther auf, schüttelte damit die Mutterlauge nochmals aus und ließ verdunsten. Auch jetzt bildeten sich wieder gelblich gefärbte Krystalle, die auf Ton getrocknet wurden. Die Reste der ätherischen Flüssigkeit wurden mit Petroläther versetzt, aus dem sich dann weiter neue Krystalle in kleiner Menge ausschieden. Der Schmelzpunkt der aus der Ätherlösung auskrystallisierten Substanz lag bei 157 bis 158°. Sie löste sich mit saurer Reaktion schwer in Wasser. Wichtig ist, daß sie nach dem positiven Ausfall der Lasseigne'schen Reaktion Stickstoff enthielt. Die Ausbeute war leider so gering, daß sie nicht zu einer Elementaranalyse genügte.

Bei der weiteren Oxydation des Ajacins mit Baryumpermanganat etc. entstand ebenfalls Essigsäure und weiter eine krystallisierbare stickstoffhaltige Säure, die der geringen Ausbeute wegen nicht weiter behandelt werden konnte.

Das Ergebnis dieser Versuche ist folgendes: Bei der Oxydation des Ajacins mit Permanganat wird einerseits neben harzartigen Stoffen Essigsäure gebildet, allerdings zunächst nur durch den Geruch nachgewiesen, daneben aber entsteht eine stickstoffhaltige Säure, die krystallisierbar ist und bei 157 bis 158° schmilzt. Es müßte nun durch Oxydation einer größeren Probe von reinem Ajacin diese Säure in ausreichender Menge hergestellt werden; durch ihre Untersuchung sind wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution der Base zu erwarten. Anscheinend erzielt man durch Anwendung von Kaliumpermanganat die beste Ausbeute.

IX. Zinkstaubdestillation nach Gattermann.

Durch trockne Destillation bei Gegenwart von Zinkstaub gelingt es bei organischen Basen oft durch die energische Reduktionswirkung dieses Prozesses den Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Stickstoffkern, der der Verbindung zu Grunde liegt, festzustellen. Man erhält oft Wasserstoffverbindungen, in denen die Kohlenstoffatome sich in gleicher Anordnung finden, wie in jenen Kernen.

Zu diesem Versuche wandte ich 2,0 gr des Rohalkaloids an, da mir reines Material nur in geringer Menge noch zur Verfügung stand. Ich gewann das Rohalkaloid dadurch, daß ich die salzsaure Lösung der Alkaloidrückstände mit Ammoniak alkalisch machte, den Niederschlag absaugte und auswusch. Krystallinisch ließ sich die Base nicht gewinnen, man kann annehmen, daß noch grobe Verunreinigungen, Harze etc. in ihr enthalten sind. — Die Substanz wurde mit dem Zinkstaub in einem Rohr erhitzt und die Dämpfe zuerst durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser, dann durch eine Waschflasche mit 5%iger Salzsäure geleitet. Beim Erhitzen der Substanz zeigte sich zunächst eine Grünfärbung, die dann allmählich in eine dunkelbraunrote überging. Nach Beendigung des Versuches war der Inhalt der mit 5%iger Salzsäure beschickten Waschflasche opalisierend getrübt. Den Rückstand im Verbrennungsrohr zog ich mit Äther aus und schüttelte die Ätherlösung mit der angewandten 5%igen Salzsäure mehrmals aus. Im Rohr und in den Vorlagen war ein starker Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Die salzsaure Lösung dampfte ich hierauf auf ein kleines Volumen ein und versuchte das darin gelöste Reaktionsprodukt, das ja basischen Charakter

haben mußte, als Goldsalz absuscheiden. Beim Zusatz von Goldchlorid fiel zunächst nichts aus, bei weiterem Eindampfen und Stehenlassen trat Reduktion ein. Da bei Anwendung von Platinchlorid die reduzierende Wirkung weniger energisch zu sein schien, sah ich mich veranlaßt, aus dieser Mischung das Platinsalz herzustellen. — Durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff wurde die salzsaure Lösung der Base regeneriert. Sie wurde jetzt mit Platinchlorid versetzt. Nach eintägigem Stehen schieden sich aus der Flüssigkeit Krystalle aus, die bei näherer Betrachtung aus Ammoniumplatinchlorid bestanden. Ich dampfte deshalb weiter ein und filtrierte das Ammoniumplatinchlorid ab, um dann das Filtrat über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator weiter verdunsten zu lassen. Erst nach längerer Zeit bildete sich ein krystallinischer Bodensatz, der sich beim Stehen an der Luft reduzierte und mir jede weitere Untersuchung unmöglich machte.

Die mit Salzsäure ausgeschüttelte Ätherlösung wurde bei niederer Temperatur verdunstet, dabei blieb eine dunkelbraunrote, harzige, stark nach Benzaldehyd und Teer riechende Masse zurück. Eine Probe wurde mit Natriumbisulfitlösung versetzt, jedoch trat eine krystallinische Abscheidung von Benzaldehydschwefligsaurem Natrium nicht auf.

Auch dieser Versuch dürfte bei Wiederholung mit reinem Ajacin Erfolg versprechen, da schon vorläufig die Bildung einer Base, die ein krystallinisches Platinsalz lieferte, beobachtet wurde, und anscheinend auch Benzaldehyd entsteht.

Verschiedene Spaltungsversuche, die ich mit Salzsäure und Jodwasserstoffsäure anstellte, ohne jedoch etwas greifbares zu erzielen, ließen irgendwelche Schlüsse nicht ziehen.

X. Spaltung des Ajacins mit Bromcyan.

Nach J. v. Braun lassen sich tertiäre, cyklische Basen meist glatt durch Einwirkung von Bromcyan aufspalten, dabei wird die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst und die Gruppe CN tritt an den Stickstoff, Brom aber an den Kohlenstoff [1]).

0,6 gr des Ajacins wurden zu diesem Behufe mit der gleichen Menge Bromcyan durch Eintauchen des Gefäßes in heißes Wasser erwärmt und die Temperatur ungefähr eine halbe Stunde auf 80 bis 90° erhalten. Nach dem Abkühlen bildete das Reaktionsprodukt einen zähen, gelben Sirup, den ich mit Äther verrieb. Es löste sich in dem Äther nur ein geringer Teil der zähflüssigen Masse. Nachdem ich noch zweimal mit etwas Äther nachgespült hatte, schüttelte ich die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure aus. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft; es blieb fast nichts zurück. Der ausgeschüttelte Äther wurde ebenfalls verdampft; der Rückstand war minimal.

Die in Äther unlösliche, amorphe weiße Masse löste ich in heißem Alkohol und setzte dann Wasser bis zur beginnenden Trübung zu. Es schieden sich allmählich prismenförmige durchsichtige Krystalle aus, die ich absaugte und auf Ton trocknete. Die Mutterlauge wurde eingedampft. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 132 bis 133°. Die Krystallmenge genügte gerade zu einer Analyse, die folgende Werte brachte:

0,0749 gr Substanz ergaben 0,1669 CO^2 und 0,068 H^2O.

Gefunden: C = 60,77%, H = 10,16%.

---

1) Berichte der chemischen Gesellschaft 40, 3914, 3933 (1907); 42, 2219 (1909); 44, 1252 (1911).

Nach Schmelzpunkt und Krystallform handelt es sich bei diesem Stoff nicht um unverändertes Ajacin, zumal es nach dem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit Silbernitrat eine flockige, bald dunkel werdende Fällung gab. Eine Einwirkung des Bromcyans hat demnach, wie es scheint, stattgefunden, jedoch konnten nähere Aufschlüsse über den Verlauf der Reaktion nicht mehr erhalten werden, weil keine genügende Menge von Material mehr vorhanden war.

XI. Eigenschaften und Formel der Base D.

Uber die allgemeinen Eigenschaften dieser Base, ihre Gewinnung und ihr Verhalten den gebräuchlichsten Alkaloidreagentien gegenüber, ist der besseren vergleichenden Zusammenstellung wegen schon auf Seite 21 und 22 Tabelle I und II berichtet worden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 162 bis 163°. Sie krystallisiert in großen, schön geformten farblosen Prismen, die meist zu Drusen vereinigt sind und beim Liegen an der Luft ihren Glanz nicht einbüßen. Zur Umkrystallisation verwandte ich zuerst Methylalkohol, fand aber bald, daß sie sich am leichtesten aus der sechsfachen Menge starken Alkohols umkrystallisieren läßt. Eine Fluoreszenz zeigt ihre Auflösung nicht. Durch Schmelzpunkt und Krystallform unterscheidet sie sich wesentlich vom Ajacin.

Für die Untersuchung der Substanz waren nur wenige Gramm vorhanden, sodaß sie nur zum kleinen Teil durchgeführt werden konnte.

Zur Bestimmung etwa vorhandenen Krystallwassers wurde die Substanz jedesmal in einem Porzellantiegel bei 90 bis 100° im Trockenschranke bis zur Gewichts-

konstanz getrocknet. Sie enthielt nur Spuren hygroskopischer Feuchtigkeit, aber kein Krystallwasser.

Elementaranalysen.

Die fein verriebene Substanz, die beim Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr änderte, wurde jetzt, nachdem sie vorher bei 90 bis 100° im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, der Analyse unterworfen. Ich erhielt durch diese folgende Werte:

I. 0,1348 gr Substanz lieferten 0,3684 gr CO^2 und 0,138 gr H^2O.

Gefunden: C = 74,53% H = 11,46%.

II. 0,1308 gr lufttrockne Substanz lieferten 0,3465 gr CO^2 und 0,1005 gr H^2O.

Gefunden: C = 72,25%, H = 8,6%.

III. 0,1568 gr Substanz lieferten 0,4216 gr CO^2 und 0,1413 gr H^2O.

Gefunden: C = 73,33%, H = 10,08%.

IV. 0,153 gr Substanz lieferten 0,4115 gr CO^2 und 0,138 gr H^2O.

Gefunden: C = 73,35%, H = 10,09%.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Dumas im Kohlensäurestrom ausgeführt, nachdem die Substanz vorher bei 90—100° bis zur Konstanz getrocknet war.

V. 0,1395 gr Substanz lieferten 6,0 ccm N.
b = 758, t = 18° Celsius, N = 5,03%.

VI. 0,1076 gr Substanz lieferten 4,2 ccm N.
b = 742,5, t = 18° Celsius, N = 4,47%.

VII. 0,1394 gr Substanz lieferten 5,0 ccm N.
b = 748, t = 16° Celsius, N = 4,17%.

VIII. 0,1507 gr Substanz lieferten 5,4 ccm N.
b = 752, t = 14,5° Celsius, N = 4,22%.

IX. 0,1712 gr Substanz lieferten 6,8 ccm N.
b = 749, t = 18° Celsius, N = 4,59%.

X. 0,1268 gr Substanz lieferten 5,2 ccm N.
b = 733, t = 18° Celsius, N = 4,64%.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C =	74,53	72,25	73,33	73,35	—	—	—	—	—	—
H =	11,46	8,6	10,09	10,09	—	—	—	—	—	—
N =	—	—	—	—	5,03	4,47	4,17	4,22	4,59	4,64

Die erhaltenen Zahlen zeigen untereinander keine ganz befriedigende Übereinstimmung, sodaß von der Aufstellung einer Formel vorläufig abgesehen wird.

Da das neue Alkaloid in seinen Eigenschaften genügend als einheitlich charakterisiert ist und seine empirische Zusammensetzung mit Wahrscheinlichkeit durch die bisherigen und die noch zu beschreibenden Versuche feststeht, soll es als Ajaconin bezeichnet werden.

XII. Salze des Ajaconins.

Die Salze des Ajaconins zeigen zur Krystallisation wenig Neigung. — In Rücksicht auf das mir nur in geringer Menge zur Verfügung stehende Material wurde von ausgedehnten Versuchen zur Herstellung von Salzen abgesehen, ich beschränkte mich vielmehr

hauptsächlich nur auf das Gold, Platin und pikrinsaure Salz.

Das salzsaure Salz krystallisierte nicht, es blieb wie bei dem Ajacin nur eine schmierige, gelbe, harzartige Masse zurück, die den Boden der Krystallisierschale bedeckte. Zu weiteren Versuchen war diese Masse nicht zu gebrauchen.

Das Gold- und Platinsalz des Ajaconins.

Was die Gold- und Platinsalze anbetrifft, so war es mir nur in einem Falle möglich eine greifbare Menge des Platinsalzes zu erhalten, von dem ich auch eine Platinbestimmung ausführte. Beide Doppelsalze sind leicht in Wasser und Alkohol löslich, denn auf jedesmaligen Zusatz von verhältnismäßig großen Mengen Gold- oder Platinchlorid bildete sich trotz starker Konzentration der salzsauren Lösung des Alkaloids entweder nur ein geringer, oder überhaupt kein Niederschlag. Beim ruhigen Stehen an der Luft oder im Vakuumexsiccator unter Lichtabschluß trat regelmäßig eine Reduktion ein. Nur durch schnellstes Absaugen der in der stark konzentrierten salzsauren Lösung in geringer Menge eingetretenen Fällung war es mir möglich, die oben erwähnte kleine Menge des Platinsalzes zu erhalten.

0,0561 gr Base $HClPtCl^4$ ergab 0,0094 Pt.

Gefunden: $Pt = 16{,}78\,\%$.

Das pikrinsaure Salz.

Etwas bessere Erfolge hatte ich bei dem pikrinsauren Salze, das ich, wenn auch nur amorph, in folgender Weise gewann.

Die salzsaure Lösung des Alkaloids wurde mit einer genügenden Menge Pikrinsäure versetzt. Es war hierbei zu beachten, daß dies in nicht zu stark saurer Lösung geschah, da in diesem Falle jegliche Fällung ausblieb. Das ausgeschiedene pikrinsaure Salz wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft, aber nicht weiter behandelt, da fast nichts zurückblieb. Das abgesaugte Salz wurde in heißem Wasser gelöst. Es hatte dabei die Eigentümlichkeit, sich nur teilweise aufzulösen, im übrigen aber zu schmelzen und eine schmierige Masse zu bilden, die beim Erkalten fest wurde. Aus dem Filtrat hiervon schied sich dann das Salz beim Erkalten der Flüssigkeit als ein fein verteiltes, amorphes Pulver von gelber Farbe aus. Es wurde abgesaugt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und dabei das Filtrat jedesmal etwas eingedampft. Das Salz wurde über Ätzkalk getrocknet. Der Schmelzpunkt war unscharf, er lag zwischen 115 und 120°. Zu einer Analyse genügte die Menge nicht.

XIII. Versuche bezüglich der Bindung des Sauerstoffs und Stickstoffs.

a) Prüfung auf Methoxylgruppen.

Zur Kennzeichnung der beiden im „Ajaconin“ enthaltenen Sauerstoffatome wurde zunächst auf das Vorhandensein von Methoxylgruppen geprüft. Zu diesem Zwecke wurden 0,183 gr der Base nach dem Zeisel'schen Verfahren behandelt. Nach einer Stunde war jedoch in dem entstehenden Destillationsprodukte kein Jodmethyl nachzuweisen, das heißt, die Silberlösung in

der Vorlage blieb klar. Die Base enthält somit keine Methoxylgruppen. Auch ein zweiter Versuch, den ich mit der ungefähr gleichen Alkaloidmenge ausführte, bestätigte mir deren Abwesenheit.

Die Rückstände dieser beiden Bestimmungen wurden eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Chlorsilber und mehreren Tropfen schwefliger Säure versetzt. Das abfiltrierte Jodsilber wurde mit heißem Wasser ausgewaschen. Da das Filtrat das Chlorid der Base sein mußte, mit Wismutiodidiodkalium aber keinen Niederschlag gab, nahm ich an, daß eine völlige Zersetzung eingetreten sei. Ich dampfte es zur Trockne ein. Eine Probe hiervon reagierte jetzt auf Alkaloidreagentien. Die Gesammtmenge des Rückstandes wurde daher in geeigneter Weise mit Platinchlorid versetzt. Die Flüssigkeit ließ ich über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten. Es schieden sich teils würfelförmige, teils gelbe, oktaedrische Krystalle aus; sie bestanden der Form nach aus Ammoniumplatinchlorid. Neben diesen fanden sich auch säulenförmige, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die farblos waren. Die Krystalle wurden auf Ton gebracht und getrocknet. Beide Krystallformen suchte ich nach Möglichkeit zu trennen, was mir aber nur zum Teil gelang, da die Krystalle an einander hafteten und sich nicht restlos trennen ließen. Der Schmelzpunkt der octaedrischen Krystalle war sehr ungenau, er lag ungefähr bei 135°. Es trat dann Bräunung und Zersetzung ein. Beim Schmelzpunkt der säulenförmigen Krystalle war es ähnlich. Eine Veränderung zeigte sich bei 130 bis 135°, dann trat auch Zersetzung und schließlich Schwärzung ein.

Abgesehen davon, daß sich durch diesen Versuch die Abwesenheit von Methoxyl im Ajaconin-Molekül

ergab, lehrte er auch, daß die Base durch Erhitzen mit Jodwasserstoff gespalten wird. Da die Spaltungsprodukte in Gestalt ihrer Chloroplatinate zu krystallisieren scheinen, so wäre eine derartige Spaltung in größerem Umfange zu versuchen.

b) Die Einwirkung von Jodmethyl.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Ajaconin als tertiäre oder als sekundäre Base anzusprechen sei, wurde 1,0 gr des Alkaloids in 5 ccm Methylalkohol gelöst, mit 10,0 gr Jodmethyl versetzt und 1½ bis 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt dampfte ich zur Hälfte ein und ließ es bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Zum Nachweis, daß ein iodwasserstoffsaures Salz vorlag, wurde eine Probe der restierenden Substanz mit Wasser angerührt. Die Substanz löste sich nur zum Teil. Auf Zusatz von Silbernitratlösung trat ein gelber Niederschlag von Jodsilber auf. Um auch den Beweis sicher führen zu können, wurde die ganze Menge des Rückstandes aus Alkohol umkristallisiert. Es bildeten sich teils Nadeln, teils sternförmig gruppierte, federbartartige Krystalle, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 121°.

Bei einer Wiederholung des Versuches, den ich mit 0,8 gr des Ajaconins in derselben Weise vornahm, gelang es mir zuerst nicht, das Reaktionsprodukt aus Alkohol oder verdünntem Alkohol umzukrystallisieren. Wahrscheinlich war das Ausgangsmaterial unreiner als beim ersten Versuche. Ich verfuhr deshalb anders. Nach dem Eindampfen des

Reaktionsproduktes löste ich den Rückstand in heißem Wasser unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol und dampfte auf ein kleines Volumen zur Krystallisation ein. So erhielt ich die gewünschten Krystalle, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 121° lag.

Hiervon machte ich zunächst eine Wasserbestimmung. 0,2728 gr Substanz verloren beim Trocknen bei 90 bis 100° bis zur Gewichtskonstanz 0,0113 gr = 4,14% H^2O.

Weiter wurde von mir eine Jodbestimmung ausgeführt. Zur Anwendung kamen 0,2615 gr des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Jodids. Dieser Menge entsprachen 0,1442 gr AgJ = 30,04% HJ.

Gefunden: H^2O = 4,14%, HJ = 30,04%.

Die Werte stimmen auf eine Formel $C_{18}H_{31}NO_2HJ$, wonach dem ursprünglichen Ajaconin die Formel $C_{17}H_{29}NO_2$ zukommen würde, die zunächst nur unter Vorbehalt aufzunehmen ist, da sie nicht durch eine genügende Anzahl Analysen gestützt wird. Für eine Elementaranalyse konnte leider eine genügende Menge reiner Substanz nicht mehr gewonnen werden.

c) Die Einwirkung der salpetrigen Säure.

Da nach dem vorhergehenden Versuche das Ajaconin als eine sekundäre Base anzusprechen war, wurde einesteils zur Bestätigung dieser Tatsache, anderenteils aber, um eventuell weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Formel des Ajaconins zu gewinnen, die Nitrosoverbindung derselben hergestellt.

Etwa 0,5 gr der Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst. Es zeigte sich beim Umrühren der

Flüssigkeit ein starkes Schäumen und machte sich dabei die Entwicklung roter Dämpfe bemerkbar. Es trat weiter eine milchige Trübung auf, und schieden sich schmierig-klebrige Massen aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Eine Probe des Rückstandes der ätherischen Lösung versetzte ich mit dem Liebermannschen Reagens und erwärmte die Mischung, die sich dabei tief blaugrün färbte. Da hiernach in der Tat eine Nitrosoverbindung eingetreten war, nahm ich den gesamten Rückstand mit Alkohol auf, um ihn daraus umzukrystallisieren. Da die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes nicht in den Äther gegangen war, wurde die salzsaure Flüssigkeit von der klebrigen Substanz getrennt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt; das Chloroform wurde verdampft. Den Rückstand nahm ich mit absolutem Alkohol auf und vereinigte nach dem Filtrieren beide alkoholischen Lösungen, um sie zur Krystallisation zu bringen. Es bildeten sich wohl Krystalle, doch waren diese mit schmierigen Massen durchsetzt, von denen sie sich nicht trennen ließen, sie waren deshalb auch zur weiteren Untersuchung nicht geeignet. Ich beobachtete aber, daß die Verbindung in einer größeren Menge schwach salzsauren Wassers sich langsam löste und die Lösung mit Goldchlorid einen Niederschlag gab. Aus diesem Grunde stellte ich mir das Goldsalz her, von dem eine kleine Menge als hellgelbes Pulver erhalten werden konnte. Sein Schmelzpunkt war sehr unscharf. Bei 63° etwa fing die Substanz langsam an zusammenzusintern. Bei 85° bräunte sie sich, um endlich bei 120° durch weitere Zersetzung eine braunschwarze Färbung anzunehmen.

d) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ajaconin.

Nach Schotten und Baumann versetzte ich in einer Glasstöpselflasche 0,5 gr des Alkaloids mit 30,0 gr Äther. Die Substanz löste sich nur schwer. Es wurden 30,0 gr 20%iger Natronlauge und 3,0 gr Benzoylchlorid zugefügt und wurde das Gemisch in derselben Weise behandelt, wie es mit dem Ajacin geschehen war. Nach dem Verdunsten der zur Ausschüttelung des Reaktionsproduktes nötigen Äthermenge versuchte ich den Rückstand aus Alkohol umzukrystallisieren. Es gelang zunächst nicht, vielmehr schieden sich an den Wandungen der Krystallisierschale gelbe schmierig-harzige Massen ab und am Boden machten sich ölige Tropfen bemerkbar. Ich glaubte nun durch Abkühlen mit Eis zu einer Krystallisation aus Alkohol zu kommen, doch auch jetzt schieden sich wieder ölige Tropfen aus; ich verdunstete deshalb die alkoholische Lösung unter Zusatz von etwas Äther auf dem Trockenschranke. Der Rückstand wurde mit Wasser angerührt, kalt in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und das Ungelöste abfiltriert. Das Filtrat verdünnte ich entsprechend und versetzte es mit Goldchlorid. Das sich ausscheidende Goldsalz wusch ich nach dem Absaugen mit kaltem Wasser aus und trocknete es im Exsiccator. Eine Elementaranalyse, die ich mit der bis zur Konstanz getrockneten Benzoylverbindung ausgeführt hatte, mißlang leider, da beim Wägen der Kaliapparat zerbrach. Ich führte mit demselben Salze noch eine Goldbestimmung aus:

0,1424 gr Substanz ergab 0,034 gr Au, Au = = 23,17%.

Tritt im Ajaconin-Molekül an Stelle eines H-Atoms die Gruppe C_6H_5CO, so lautet die Formel unter vor-

läufiger Annahme des vorhin angegebenen Ausdruckes für die freie Base:

$$C_{17}H_{28}C_6H_5CONO_2HCl + AuCl_3$$

und dies entspricht 27,26% Au.

Treten zwei C_6H_5CO-Gruppen in das Molekül der Base ein, so berechnet sich für die in diesem Falle in Betracht kommende Formel:

$$C_{17}H_{27}(C_6H_5CO)_2NO_2HCl\,AuCl_3,\ Au = 23{,}84\%.$$

Dieser Wert deckt sich ungefähr mit dem von mir gefundenen Au = 23,17%. Es ist also durch diesen Versuch bewiesen, daß sich im Ajaconin zwei durch Säurereste vertretbare H-Atome, 2 OH-Gruppen befinden.

Da es sich um eine sekundäre Base handelt, so kann auch ein Säurerest an Stelle eines Wasserstoffatoms an den Stickstoff treten, der zweite aber muß ein Hydroxyl-H substituieren. Die esterartig gebundenen Acyle lassen sich weit leichter durch Verseifung abspalten, als die am Stickstoff sitzenden; ein Verseifungsversuch würde also bei weiterer Untersuchung über die eine vorliegende Bindungsweise Aufschluß geben können. Jedenfalls muß aber wenigstens eins der beiden Sauerstoffatome im Ajaconin als Hydroxyl vorhanden sein.

Da mir leider kein weiteres Material mehr zur Verfügung stand, sah ich mich gezwungen, meine Untersuchungen hiermit abzuschließen.

Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

Der Samen von Delphinium Ajacis enthält neben zwei amorphen Basen zwei krystallisierbare Alkaloide, das Ajacin und das Ajaconin, deren Hauptmengen in dem Innern des Samens enthalten sind, während die Samenschale nur eine geringe Ausbeute liefert.

Ajacin.

1. Das Ajacin ist ein Alkaloid von der Zusammensetzung $C_{15} H_{21} NO_4 + H_2O$.

2. Das Ajacin schmilzt bei 142 bis 143°.

3. Von den Salzen des Ajacins, die zur Bildung basischer Verbindungen neigen, wurden dargestellt:

Das chlorwasserstoffsaure Ajacin $(C_{15} H_{21} NO_4)_2 HCl + 2 H^2O$.

Das schwefelsaure Ajacin $(C_{15} H_{21} NO_4)_4 H_2 SO_4$.

Das Goldsalz des Ajacins $(C_{15} H_{21} NO_4)_2 H Au Cl_4$.

Das Platindoppelsalz des Ajacins, das leicht zersetzlich, je nach den Versuchsbedingungen in zwei Formen auftritt: $(C_{15} H_{21} NO_4)_4 H_2 Pt Cl_6$ und $(C_{15} H_{21} NO_4)_2 H_2 Pt Cl_6$, als Salz von normaler Zusammensetzung.

4. Das Ajacin enthält drei Methoxylpruppen, die Stellung des vierten Sauerstoffatoms ist unbekannt.

5. Das Ajacin ist wahrscheinlich eine tertiäre Base.

6. Bei der Oxydation des Ajacins mit Kaliumpermanganat entsteht Essigsäure und außerdem eine stickstoffhaltige krystallisierbare Säure.

Ajaconin.

1. Das Ajaconin ist ein Alkaloid, dessen Schmelzpunkt bei 162 bis 163° liegt.

2. Nach den bis jetzt vorliegenden wenigen Daten könnte man dem Ajaconin vielleicht die Formel $C_{17}H_{29}NO_2$ geben.

3. Das Ajaconin enthält keine Methoxylgruppe.

4. Das Ajaconin ist eine sekundäre Base. Durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht iodwasserstoffsaures Methylajaconin.

5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ajaconin treten zwei Benzoylgruppen in dasselbe ein, eins der beiden Sauerstoffatome ist in Form einer OH-Gruppe vorhanden.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet,

Herrn Prof. Dr. O. Keller,

unter dessen Leitung ich die Arbeit ausführte, für das mir in so hohem Maße bewiesene Interesse und die mir so reichlich zu teil gewordene liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Otto Völker, wurde am 24. Dezember 1878 als Sohn des Lehrers Konrad Völker in Hersfeld a. d. Fulda geboren. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit. Vom neunten Lebensjahre an besuchte ich das Gymnasium meiner Vaterstadt Hersfeld, das ich Herbst 1898 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Alsdann bezog ich bis zum Ende des Sommersemesters 1902 die Technische Hochschule zu Hannover, wo ich mich dem Studium der Bauingenieurwissenschaften widmete. Nach Fortsetzung und Beendigung meiner Studien an der Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig am Ende des Winter-Semesters 1903, war ich als Ingenieur im Hamburger Staatsdienst tätig. Oktober 1904 trat ich als Einj.-Freiwilliger beim 9. bair. Inf.-Reg. in Würzburg ein. — Nach meiner Dienstzeit, vom 1. Oktober 1905 an, widmete ich mich der Pharmazie. Ich trat als Eleve in die Apotheke zu Drochtersen a. d. Elbe ein, bestand nach zwei Jahren die pharmazeutische Vorprüfung und war dann noch ein Jahr in Wilhelmshafen und Hamburg tätig. Oktober 1908 begann ich das Studium der Pharmacie an der Universität Marburg. Nachdem ich am 10. November 1910 das Staatsexamen bestanden hatte, studierte ich Nahrungsmittelchemie. Am 1. März 1912 bestand ich die Verbandsprüfung und am 22. Mai 1912 das Rigorosum. Mich dann noch weiter mit nahrungsmittelchemischen Arbeiten beschäftigend, legte ich am 8. Mai 1913 das Staatsexamen in der Nahrungsmittelchemie ab.

Während meiner Studienzeit in Marburg besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten:

Diels, Keller, Mannkopf, A. Meyer, Richarz, Rupp, M. Schenck, E. Schmidt.